

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-080550

(43)Date of publication of application : 19.03.2002

(51)Int.Cl.

C08F299/00
B29C 45/14
B32B 27/30
C08F 2/44
C08F 2/48
C08K 3/00
C08L 33/00
// B29K 33:00
B29L 9:00

(21)Application number : 2001-100794

(22)Date of filing : 30.03.2001

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(72)Inventor : OKAZAKI SHOGO
SUMINO YOKO
SUEMURA KENJI
WATANABE HIROYUKI

(30)Priority

Priority number : 2000203849 Priority date : 05.07.2000 Priority country : JP

(54) PHOTO-SETTING RESIN COMPOSITION, PHOTO-CURABLE SHEET AND METHOD FOR PRODUCING INSERT MOLDED ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a photo-curable laminated sheet capable of being used for producing molded articles having good design, excellent in abrasion resistance, weatherability and chemical resistance, having no stickiness and excellent in processability and preservation stability.

SOLUTION: The photo-setting resin composition comprises an acrylic resin (a-1) having a radically polymerizable unsaturated group in a side chain, a photoinitiator (a-2) and inorganic fine particles (a-3) and contains essentially no cross-linking compound except the aforesaid resin (a-1). The photo-curable sheet comprises a layer of the photo-setting resin composition (A) and a base material sheet (B). A photo-curable decorating sheet using the aforesaid photo-curable sheet, a photo-curable sheet for insert molded articles and a method for producing the insert molded articles are also disclosed in this invention.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-80550
(P2002-80550A)

(43)公開日 平成14年3月19日(2002.3.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト ⁷ (参考)
C 0 8 F 299/00		C 0 8 F 299/00	4 F 1 0 0
B 2 9 C 45/14		B 2 9 C 45/14	4 F 2 0 6
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	A 4 J 0 0 2
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	A 4 J 0 1 1
2/48		2/48	4 J 0 2 7
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2001-100794(P2001-100794)	(71)出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目6番41号
(22)出願日	平成13年3月30日(2001.3.30)	(72)発明者	岡崎 正吾 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央技術研究所内
(31)優先権主張番号	特願2000-203849(P2000-203849)	(72)発明者	角野 祥子 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央技術研究所内
(32)優先日	平成12年7月5日(2000.7.5)	(74)代理人	10007/517 弁理士 石田 敬 (外2名)
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物、光硬化性シートおよびインサート成形品の製造方法

(57)【要約】

【課題】 意匠性の良好な成形品の製造に有利に用いることのできる、耐磨耗性、耐候性および耐薬品性に優れ、かつ、粘着性がなく、加工性および保存安定性に優れた光硬化性積層シートを提供する。

【解決手段】 側鎖にラジカル重合性不飽和基を有するアクリル樹脂(a-1)、光重合開始剤(a-2)および無機微粒子(a-3)を含み、前記(a-1)以外の架橋性化合物を実質的に含まない光硬化性樹脂組成物、この光硬化性樹脂組成物(A)の層と基材シート(B)とを含む光硬化性シート、この光硬化性シートを用いた光硬化性加飾シートおよび光硬化性インサート成形用シート、これらの光硬化性シートを用いたインサート成形品の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 側鎖にラジカル重合性不飽和基を有するアクリル樹脂(a-1)、光重合開始剤(a-2)および無機微粒子(a-3)を含み、前記(a-1)以外の架橋性化合物を実質的に含まない光硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 無機微粒子(a-3)がコロイダルシリカである、請求項1記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 基材シート(B)と、およびその上に積層された、請求項1または2に記載した光硬化性樹脂組成物(A)の層を含む光硬化性シート。

【請求項4】 請求項3に記載した光硬化性シートの基材シート側に施された印刷層および/または蒸着層を含む光硬化性加飾シート。

【請求項5】 請求項3に記載した光硬化性シートの基材シート側に形成された、印刷層および/または蒸着層、および接着層を含む光硬化性インサート成形用シート。

【請求項6】 請求項3に記載した光硬化性シートの基材シート側に形成された、印刷層および/または蒸着層、接着層およびプライマーシートを含む光硬化性インサート成形用シート。

【請求項7】 請求項3～6のいずれかに記載した光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートを、光硬化性樹脂組成物側が金型の内壁面に向かい合うように挿入配置する工程(1)、金型を閉じて、熔融樹脂を金型内に射出し、樹脂を固化させることにより光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートが表面に配置された樹脂成形品を形成する工程(3)、および光照射することにより成形品表面の光硬化性樹脂組成物を光硬化させる工程(4)を含むインサート成形品の製造方法。

【請求項8】 請求項3～6のいずれかに記載した光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートを、光硬化性樹脂組成物側が金型の内壁面に向かい合うように挿入配置する工程(1)、光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートを予備成形してシートを金型形状に追従させる工程(2)、金型を閉じて、熔融樹脂を金型内に射出し、樹脂を固化させることにより光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートが表面に配置された樹脂成形品を形成する工程(3)、および光照射することにより成形品表面の光硬化性樹脂組成物を光硬化させる工程(4)を含むインサート成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた外観、意匠性、耐磨耗性、耐薬品性および耐候性を有し、粘着性のない光硬化性シート、それを用いた成形品の製造方法およびそのような光硬化性シートを与える光硬化性組成物

に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチック製品の成形と同時にその表面に装飾を施す方法として、(1)金型内壁面に予め模様を付けておく方法、(2)金型内壁面に転写フィルムを装着し、成形と同時にフィルムの模様等を成形品の外面に転写する方法、(3)機能付シートまたは印刷シートを金型内壁面に貼り付けておき、成形と同時にそのシートを成形品表面に貼り付けする方法等が提案されている。(2)または(3)の方法については、例えば、特開昭60-250925号公報、特公昭59-36841号公報、特公平8-2550号公報に耐候性付与シートまたは印刷シートを金型内壁面に形成した後、成形用樹脂を射出成形することにより、シートで表面が被覆された成形品を製造する方法が提案されている。

【0003】しかしながら、上記の技術は、加飾や機能性の付与を熱可塑性シートや印刷の転写で行っているため、得られた成形品の表面硬度が不十分なものであった。例えば、成形品に耐候性を付与する場合には、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などからなる高耐候性シートを用いれば良いが、十分な表面硬度が得られないという問題がある。これに対して、表面硬度の高い成形品を得ようとする場合には、予め架橋した表面硬度の高いシートを用いなければならない。しかしながら、そのようなシートは、立体形状の成形品への適用が困難である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、特公平7-323号公報に示されているように、アクリル樹脂、反応性ビニル基を有する化合物および光重合開始剤を含有する樹脂組成物により形成される光硬化性樹脂層とシート基材とが積層されてなる光硬化性シートが提案された。しかしながら、この方法では、光硬化させる前のシートは、低分子量の反応性ビニル基を有する化合物を含有するため、表面に粘着性があり、あるいは表面の粘着性が時間と共に変化する等の現象が起こり、ロール状態での保存安定性が不良である。具体的には、粘着して巻き出せなかったり、低温で保存しないと両端より化合物がしみ出す等の問題があった。さらには、その粘着性のため、印刷シートとして使用する場合の印刷工程において不具合が生じていた。

【0005】かかる問題を解決するため、本発明者らは、先に、側鎖に脂環式エポキシ基を有するアクリル樹脂と光重合開始剤からなる組成物を積層した基材シートを開発することにより粘着性のない光硬化性シートを提案したが、さらに高い表面硬度および良好な耐候性を達成するために鋭意検討した結果、本発明に至った。すなわち、本発明の目的は、意匠性の良好な成形品の製造に有利に用いることのできる、耐磨耗性、耐候性および耐薬品性に優れ、かつ、粘着性がなく、加工性および保存

安定性に優れた光硬化性積層シートを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するため、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有するアクリル樹脂(a-1)、光重合開始剤(a-2)および無機微粒子(a-3)を含み、前記(a-1)以外の架橋性化合物を実質的に含まない光硬化性樹脂組成物

(A)、さらには光硬化性樹脂組成物(A)が基材シート(B)上に積層された光硬化性シート、それを用いた光硬化性加飾シートおよび光硬化性インサート成形用シート、並びにそのような光硬化性シートを用いたインサート成形品の製造方法を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について順次説明する。本発明の光硬化性樹脂組成物(A)は、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有するアクリル樹脂(a-1)、光重合開始剤(a-2)および無機微粒子(a-3)を含み、前記(a-1)以外の架橋性化合物を実質的に含まないものである。本発明においては、この光硬化性樹脂組成物(A)の層を基材シート(B)上に積層することにより、光硬化性シートを得ることができる。本発明の光硬化性樹脂組成物においては、無機微粒子を必須成分として含むことから、著しく良好な耐磨耗性が得られる。また、このようにポリマー側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する構造を導入したことにより、ポリマー側鎖間で架橋反応が進行するため、反応性ビニル基を有する低分子量架橋性化合物を含有させる必要が無く、そのため粘着性が無く、保存安定性に優れたシートが得られるという利点を有する。

【0008】側鎖にラジカル重合性不飽和基を有するアクリル樹脂としては、例えば、ガラス転移温度が25〜170℃、好ましくは30〜150℃の、ポリマー中にラジカル重合性不飽和基を有するものが挙げられる。具体的には、ポリマーとして以下の化合物1〜8を重合または共重合させたものに対し、後述する方法(イ)〜(ニ)によりラジカル重合性不飽和基を導入したものをを用いることができる。

【0009】1. 水酸基を有する単量体：N-メチロールアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート等

2. カルボキシル基を有する単量体：(メタ)アクリル酸、アクリロイルオキシエチルモノサクシネート等

3. エポキシ基を有する単量体：グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等

4. アジリジニル基を有する単量体：2-アジリジニル

エチル(メタ)アクリレート、2-アジリジニルプロピオン酸アシル等

5. アミノ基を有する単量体：(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等

6. スルホン基を有する単量体：2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等

7. イソシアネート基を有する単量体：2,4-トルエンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルアクリレートの等モル付加物のような、ジイソシアネートと活性水素を有するラジカル重合性単量体の付加物、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレート等

8. さらに、上記の共重合体のガラス転移温度を調節したり、光硬化性シートの物性を調和させたりするために、上記の化合物をそれと共重合可能な単量体と共重合させることもできる。そのような共重合可能な単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート類、N-フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド、N-ブチルマレイミド等のイミド誘導体、ブタジエン等のオレフィン系単量体、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物等を挙げることができる。

【0010】次に、上述のようにして得た重合体に、以下に述べる方法(イ)〜(ニ)によりラジカル重合性不飽和基を導入する。

(イ) 水酸基を有する単量体の重合体または共重合体の場合には、(メタ)アクリル酸等のカルボキシル基を有する単量体等を縮合反応させる。

(ロ) カルボキシル基、スルホン基を有する単量体の重合体または共重合体の場合には、前述の水酸基を有する単量体を縮合反応させる。

【0011】(ハ) エポキシ基、イソシアネート基またはアジリジニル基を有する単量体の重合体または共重合体の場合には、前述の水酸基を有する単量体またはカルボキシル基を有する単量体を付加反応させる。

(ニ) 水酸基またはカルボキシル基を有する単量体の重合体または共重合体の場合には、エポキシ基を有する単量体またはアジリジニル基を有する単量体、あるいはイソシアネート基を有する単量体、またはジイソシアネート化合物と水酸基含有アクリル酸エステル単量体との等モル付加物を付加反応させる。

【0012】上記の反応は、微量のハイドロキノン等の重合禁止剤を加え、乾燥空気を送りながら行うことが好ましい。アクリル樹脂(a-1)の側鎖のラジカル重合性不飽和基の量は、二重結合当量(側鎖ラジカル重合性不飽和基1個あたりの平均分子量)が、仕込み値からの計算値で平均1〜1200g/molであることが、耐擦傷性、耐磨耗性向上の観点から好ましい。さらに好ま

しい二重結合当量の範囲は、平均1～600g/molである。

【0013】このように、架橋に関与する官能基をアクリル樹脂中に複数導入することにより、後述する長期間の保管や加熱成形時においても、粘着性を有することなく、効率的に硬化物性を向上させることが可能となる。アクリル樹脂(a-1)の数平均分子量は、5,000～2,500,000の範囲が好ましく、10,000～1,000,000の範囲がさらに好ましい。アクリル樹脂(a-1)を含む光硬化性樹脂組成物(A)を用いて形成した光硬化性シートをインサート成形する際に、成形時の予備加熱により成形用金型に光硬化性シートが貼り付きにくくなる点や光硬化後のインサート成形品の表面硬度の点から、数平均分子量は5,000以上であることが好ましい。一方、合成の容易さや外観の観点、また基材シートとの密着性の観点から、数平均分子量は2,500,000以下であることが好ましい。

【0014】また、アクリル樹脂(a-1)はガラス転移温度が25～175℃に調節されていることが好ましく、30～150℃に調節されていることがさらに好ましい。インサート成形時の光硬化性シートの金型剥離性や光硬化後のインサート成形品の表面硬度の観点から、ガラス転移温度が25℃以上であることが好ましい。一方、光硬化性シートの取り扱い性の観点から、ガラス転移温度は175℃以下であることが好ましい。

【0015】また、得られるアクリル樹脂共重合体のガラス転移温度を考慮すると、ホモポリマーとして高いガラス転移温度を有するものとなるビニル重合性単量体を使用することが好ましい。また、本発明において必須成分として用いられる無機微粒子(a-3)の表面の官能基と反応し得る基、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン化シリル基およびアルコキシシリル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を分子内に有するビニル重合性単量体は、得られる光硬化性樹脂組成物の剛性、靱性、耐熱性等の物性をより向上させるように働くので、かかる官能基がラジカル重合可能なビニル重合性単量体成分の一部として含有されていてもよい。

【0016】このような反応性の基を分子内に含有するビニル重合性単量体としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、ビニルトリクロシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン等が挙げられる。

【0017】本発明で用いる光重合開始剤(a-2)としては、光照射によってラジカルを発生させる光ラジカル重合開始剤が挙げられる。光ラジカル重合開始剤としては、公知の化合物を用いることができ、特に限定はな

いけれども、硬化時の黄変性や耐候時の劣化を考慮すると、アセトフェノン系、ベンゾフェノン系、アシルホスフィンオキサイド系のような分子内にアミノ基を含まない開始剤が良い。例えば、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイドが好ましい。これらのうちには成形方法によっては一時的にその化合物の沸点以上の温度になることがあるので、注意が必要である。成形品の表面硬度を上げるため、n-メチルジエタノールアミンなどの酸素重合禁止硬化防止剤を添加してもよい。また、これらの光重合開始剤の外に、成形時の熱を利用しての硬化も考慮して、各種過酸化物を添加してもよい。光硬化性シートに過酸化物を含有させる場合には、150℃、30秒程度で硬化させる必要があるため、臨界温度の低い過酸化物、例えば、ラウロイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール等が好ましく用いられる。

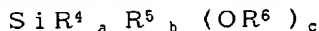
【0018】光重合開始剤の添加量は、硬化後の残存量が耐候性に影響するため、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有するアクリル樹脂(a-1)100質量部に対して0.1～5質量部が望ましく、特に硬化時の黄変に関連するアミノ系の光ラジカル重合開始剤は1質量部以下が望ましい。本発明に用いられる無機微粒子(a-3)においては、得られる光硬化性樹脂組成物が透明となれば、その種類や粒子径、形態は特に制限されない。有用な無機微粒子の例としては、コロイダルシリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化スズ、異種元素ドーパ酸化スズ(ATO等)、酸化インジウム、異種元素ドーパ酸化インジウム(ITO等)、酸化カドミウム、酸化アンチモン等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよいし、2種類以上の組み合わせで用いられてもよい。なかでも、入手の容易さや価格面、得られる光硬化性樹脂組成物層の透明性や耐摩耗性の観点から、コロイダルシリカが特に好ましい。

【0019】コロイダルシリカは、通常の水性分散液の形態や、有機溶媒に分散させた形態で用いることができるが、(a-1)成分であるアクリル樹脂とともに均一かつ安定に分散させるためには、有機溶媒に分散させたコロイダルシリカを用いることが好ましい。そのような有機溶媒としては、メタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、エチレングリコール、キシレン/ブタノール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジ

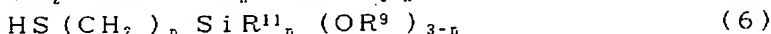
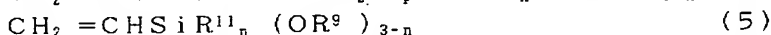
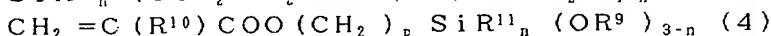
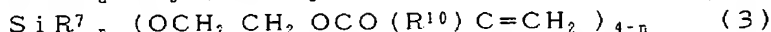
メチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエンを例示することができる。なかでも、アクリル樹脂とともに均一に分散させるためには、アクリル樹脂を溶解可能な有機溶媒を選択することが好ましい。

【0020】有機溶媒に分散させた形態のコロイダルシリカとしては、分散媒に分散されている市販品、例えば、メタノールシリカゾルMA-ST、イソプロピルアルコールシリカゾルIPA-ST、n-ブタノールシリカゾルNBA-ST、エチレングリコールシリカゾルEG-ST、キシレン/ブタノールシリカゾルXBA-ST、エチルセロソルブシリカゾルETC-ST、ブチルセロソルブシリカゾルBTC-ST、ジメチルホルムアミドシリカゾルDBF-ST、ジメチルアセトアミドシリカゾルDMAC-ST、メチルエチルケトンシリカゾルMEK-ST、メチルイソブチルケトンシリカゾルIBK-ST（以上商品名、日産化学社製）を用いることができる。

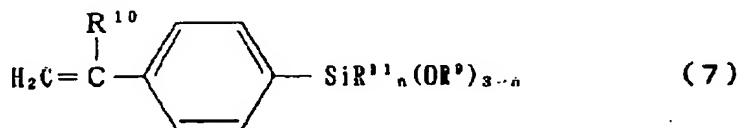
【0021】無機微粒子（a-3）の粒子径は、得られる光硬化性樹脂組成物の透明性の観点から、通常は2



（上式中、 R^4 および R^5 は、それぞれ、エーテル結合、エステル結合、エポキシ結合または炭素-炭素二重結合を有していてもよい炭素数1~10の炭化水素残基を表し、 R^6 は水素原子またはエーテル結合、エステル結合、エポキシ結合もしくは炭素-炭素二重結合を有していてもよい炭素数1~10の炭化水素残基を表し、a



【0025】



（上式中、 R^7 および R^8 は、それぞれ、エーテル結合、エステル結合またはエポキシ結合を有していてもよい炭素数1~10の炭化水素残基を表し、 R^9 は水素原子または炭素数1~10の炭化水素残基を表し、 R^{10} は水素原子またはメチル基を表し、 R^{11} は炭素数1~3のアルキル基またはフェニル基を表し、aおよびbは、それぞれ、0~3の整数であり、cは4-a-bを満足する1~4の整数であり、nは0~2の整数であり、pは1~6の整数である）前記構造式（2）で表されるシラン化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルト

00nm以下であるのが好ましい。より好ましくは100nm以下であり、さらに好ましくは50nm以下である。また、下限値としては1nm以上であるのが好ましい。無機微粒子（a-3）の添加量は、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有するアクリル樹脂（a-1）100質量部に対して、無機微粒子固形分で5~400質量部の範囲が好ましく、10~200質量部の範囲が特に好ましい。無機微粒子の添加量が5質量部未満の場合には、耐磨耗性向上効果が認められないことがあり、また添加量が400質量部を超える場合には、光硬化性樹脂組成物（A）の保存安定性が低下するばかりか、得られる光硬化性シートの成形性が低下することがある。

【0022】また、本発明で用いられる無機微粒子（a-3）としては、下記構造式（1）で表されるシラン化合物によって、予め表面が処理されたものを用いてもよい。表面処理された無機微粒子の使用は、光硬化性樹脂組成物（A）の保存安定性がさらに良好となり、また得られる光硬化性シートの表面硬度および耐候性も良好となるので好ましい。

【0023】

（1）

およびbは、それぞれ、0~3の整数であり、cは4-a-bを満足する1~4の整数である）前記構造式（1）で表されるシラン化合物のなかでも、下記構造式（2）~（7）で表されるシラン化合物を好ましいものとして挙げるができる。

【0024】

（2）

（3）

（4）

（5）

（6）

【化1】

リエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、メトキシエチルトリエトキシシラン、アセトキシエチルトリエトキシシラン、ジエトキシエチルジメトキシシラン、テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、テトラキス（2-メトキシエトキシ）シラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エ

チルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0026】前記構造式(3)で表されるシラン化合物としては、例えば、テトラキス(アクリロイルオキシエトキシ)シラン、テトラキス(メタクリロイルオキシエトキシ)シラン、メチルトリス(アクリロイルオキシエトキシ)シラン、メチルトリス(メタクリロイルオキシエトキシ)シラン等が挙げられる。前記構造式(4)で表されるシラン化合物としては、例えば、 β -アクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメトキシジメチルシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 β -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0027】前記構造式(5)で表されるシラン化合物としては、例えば、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられる。前記構造式(6)で表されるシラン化合物としては、例えば、 γ -メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0028】前記構造式(7)で表されるシラン化合物としては、例えば、 p -ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、 p -ビニルフェニルトリメトキシシラン等が挙げられる。かかるシラン化合物は、無機微粒子(a-3)の固形分1モル部に対して、0~3モル部の割合で使用する事が好ましい。シラン化合物の使用量が3モル部を超える場合には、得られる光硬化性シートの耐摩耗性が低下することがある。

【0029】シラン化合物で表面処理された無機微粒子は、少量の水の存在下で、シラン化合物と無機微粒子を加熱攪拌することにより、得ることができる。無機微粒子(a-3)を、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有するアクリル樹脂(a-1)に添加する方法としては、予めアクリル樹脂を合成後、無機微粒子を混合してもよいし、またアクリル樹脂(a-1)を構成するビニル重合性単量体と無機微粒子を混合した条件下でアクリル樹脂を重合する方法等の任意の方法を選択することができる。

【0030】本発明において用いられる光硬化性樹脂組成物(A)においては、必須成分であるアクリル樹脂、光重合開始剤および無機微粒子以外に、必要に応じて、増感剤、変性用樹脂、染料、顔料およびレベリング剤やハジキ防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化安定剤等の添加剤を配合することができる。上記の増感剤は、硬化反応を促進するものであって、その例としてはベンゾフェノン、ベンゾインイソプロピルエーテル、チオキサントン等が挙げられる。

【0031】ただし、光硬化性樹脂組成物(A)は、前記アクリル樹脂(a-1)以外の架橋性化合物は実質的

に含有すべきではない。特に、40℃において液体状の架橋性モノマー、オリゴマーや、分子量2000以下の低分子量の架橋性モノマー、オリゴマーを実質的に含有するべきではない。特に、40℃において液体状の架橋性モノマー、オリゴマーや、分子量2000以下の低分子量の架橋性モノマー、オリゴマーを含有すると、長期間の保管や加熱成形時において粘着性を有するようになり、印刷工程において不具合を生じたり、インサート成形時において金型を汚染する等の問題を生じることがある。より好ましくは、50℃において液体状の架橋性モノマー、オリゴマーを実質的に含有するべきではなく、さらに好ましくは60℃において液体状の架橋性モノマー、オリゴマーを実質的に含有するべきではない。

【0032】本発明においては、上記の如き光硬化性樹脂組成物(A)を用いているため、光硬化性樹脂組成物を基材シート(B)上に積層して光硬化性シートを形成した場合にも、光硬化性シートの表面は粘着性がなく、また表面の粘着性が時間と共に変化する等の現象も起こらず、ロール状態での保存安定性が良好となる。基材シート(B)としては、その使用方法によって好適なものが選ばれるが、例えば、ABS(アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体)系樹脂、AS(アクリロニトリル/スチレン共重合体)系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、フッ素系樹脂、セロファン系樹脂、セルロース系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレンビニルアルコール系樹脂、軟質アクリル系樹脂等の材質からなるシートが挙げられる。また、これらの各シートの複合体、積層体などを使用することもできる。なかでも、100℃加熱時における伸度が100%以上である熱可塑性樹脂シートが、インサート成形時に金型形状への追従性が良好となるので好ましい。光硬化性樹脂組成物

(A)との密着性や耐候性、透明性等を考慮すると、さらに好ましくは、架橋ゴム成分を有する熱可塑性アクリル樹脂シートである。架橋ゴム成分を有する透明熱可塑性アクリル樹脂シートとしては、特開平9-263614号公報等に開示されているような、多層構造を有するアクリル樹脂を押し出し成形することによって得られる透明熱可塑性アクリルシートがある。

【0033】また、基材シート(B)中には、必要に応じて、適宜、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス等の滑剤、シリカ、球状アルミナ、鱗片状アルミナ等の減摩剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、微粒子酸化セリウム系等の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤等の光安定剤、可塑剤、安定剤、着色剤等の各種添加剤を添加してもよい。

【0034】光硬化性シートの製造方法としては、例えば、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有するアクリル樹

脂(a-1)と光重合開始剤(a-2)および無機微粒子(a-3)を含む光硬化性樹脂組成物(A)を有機溶媒などに十分に攪拌溶解させ、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法等の公知の印刷方法や、ナイフコート法、コンマコート法、リバースコート法、ディップコート法等の公知のコート方法により基材シート(B)上にコーティングし、溶媒除去のための乾燥を行い、積層シートとする方法がある。また、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンからなる基材シート上に上記樹脂液をコーティングする際には、基材シートと光硬化性樹脂組成物との密着性を上げるため、

(1) 予め、基材シート上に低分子量ポリオレフィン等からなるプライマーを塗布しておくか、または(2) 予め、コロナ放電などで基材シート表面を活性化しておく(このコロナ放電を行う工程としては、活性化された直後の方が密着性が高いのでコーティングの少し前であるのが好ましい)のが好ましい。さらに、光硬化性樹脂組成物が光硬化時に体積収縮し、基材シートとの密着性が低下するのを防ぐ目的で、プライマー層を積層することが好ましい。

【0035】本発明の光硬化性シートは、基材シート側に印刷層を設けることにより、光硬化性加飾シートとすることもできる。印刷層は、インサート成形品表面に模様や文字等の加飾を施すものである。加飾の形態は、任意であるが、例えば、木目、石目、布目、砂目、幾何学模様、文字、全面ベタ等からなる絵柄が挙げられる。印刷層の材料としては、塩化ビニル/酢酸ビニル系共重合体等のポリビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリエステルウレタン系樹脂、セルロースエステル系樹脂、アルキッド樹脂、塩素化ポリオレフィン系樹脂等の樹脂をバインダーとし、適切な色の顔料または染料を着色剤として含有する着色インキを用いるとよい。

【0036】印刷層に用いられるインキの顔料としては、例えば、次のものが使用できる。通常、顔料としては、黄色顔料としてはボリアゾ等のアゾ系顔料、イソインドリノン等の有機顔料や黄鉛等の無機顔料、赤色顔料としてはボリアゾ等のアゾ系顔料、キナクリドン等の有機顔料や弁柄等の無機顔料、青色顔料としてはフタロシアニンブルー等の有機顔料やコバルトブルー等の無機顔料、黒色顔料としてはアニリンブラック等の有機顔料、白色顔料としては二酸化チタン等の無機顔料が使用できる。

【0037】印刷層に用いられるインキの染料としては、本発明の効果を損なわない範囲で、各種公知の染料を使用することができる。また、インキの印刷方法としては、オフセット印刷法、グラビア輪転印刷法、スクリーン印刷法等の公知の印刷法やロールコート法、スプレーコート法等の公知のコート法を用いるのがよい。この

際、本発明におけるように、低分子の反応性ビニル化合物を使用するのではなく、ポリマー同士を架橋させる構成の光硬化性樹脂組成物を用いる場合には、表面に粘着性が無く、印刷時のトラブルが少なく、歩留まりが良好である。

【0038】また、インサート成形品表面に加飾を施すための層として、印刷層の代わりに蒸着層を設けてもよいし、印刷層と蒸着層の両方を設けてもよい。蒸着層は、アルミニウム、ニッケル、金、白金、クロム、鉄、銅、インジウム、スズ、銀、チタニウム、鉛、亜鉛等の群から選ばれる少なくとも1つの金属、またはそれらの合金もしくは化合物を使用して、真空蒸着法やスパッタリング法、イオンプレーティング法、鍍金法等の方法により形成することができる。

【0039】これらの加飾のための印刷層や蒸着層は、所望のインサート成形品の表面外観が得られるよう、インサート成形時の伸張度合いに応じて、適宜その厚みを選択すればよい。また、本発明の光硬化性シートは、基材シート側に印刷層および/または蒸着層、接着層、およびさらに必要に応じてプライマーシートが形成された光硬化性インサート成形用シートとすることができる。その場合、光硬化性インサート成形用シートの好ましい厚み範囲は、30~750 μ mである。シート厚みが30 μ m未満の場合には、深しぼり成形を行った際に、曲面でのシート厚みが著しく低下し、結果として耐磨耗性や耐薬品性等のシート物性が低下することがある。また、シート厚みが750 μ mを超える場合には、金型への形状追従性が低下することがある。

【0040】上記接着層には、印刷層または蒸着層と成形樹脂、印刷層または蒸着層とプライマーシートとの密着性を高める性質のものであれば、任意の合成樹脂状材料を選択して用いることができる。例えば、成形樹脂がポリアクリル系樹脂の場合は、ポリアクリル系樹脂を用いるとよい。また、成形樹脂がポリフェニレンオキシド・ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、スチレン共重合体系樹脂、ポリスチレン系ブレンド樹脂の場合は、これらの樹脂と親和性のあるポリアクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂等を使用すればよい。さらに、成形樹脂がポリプロピレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂である場合には、塩素化ポリオレフィン樹脂、塩素化エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、環化ゴム、クマロンインデン樹脂、ブロックイソシアネートを用いた熱硬化型ウレタン樹脂等が使用可能である。なお、接着層の粘着性低減や耐熱性向上の目的に、疎水性シリカやエポキシ樹脂、石油樹脂等をさらに含有させることもできる。

【0041】上記プライマーシートは、必要に応じて形成されるものであり、ウレタン樹脂等の公知の樹脂が使用可能であるが、成形樹脂との密着性を高める目的からは、成形樹脂と相溶性の材料からなるのがよい。現実的

には、プライマーシートは成形樹脂と同じポリマー材料からなるのが好ましい。また、プライマーシートの存在は、射出成形品の表面欠陥が光硬化性樹脂組成物上に伝搬されるのを最少にするといった利点を与える。その場合、プライマーシートは、光硬化性樹脂組成物の完全に円滑な上面を呈しながら、成形樹脂の表面欠陥を吸収するほどの厚みを有することが好ましい。

【0042】また、本発明の光硬化性シートには、基材シート(B)上の光硬化性樹脂組成物(A)層の上に、さらにカバーフィルムを設けることもできる。このカバーフィルムは、光硬化性シート表面の防塵に有効であり、また活性エネルギー線照射前の光硬化性樹脂組成物(A)層表面の傷つき防止にも有効である。上記カバーフィルムは、後述するようにインサート成形を行う前まで光硬化性樹脂組成物(A)層に密着しており、インサート成形する際は直ちに剥離されるので、光硬化性樹脂組成物(A)層に対して適度な密着性と良好な離型性を有していることが必要である。このような条件を満たしたフィルムで有れば、任意のフィルムを選択して用いることができる。そのようなフィルムとしては、例えば、ポリエチレン系フィルム、ポリプロピレン系フィルム、ポリエステル系フィルム等が挙げられる。

【0043】ところで、自動車のボディーパネルやスポイラー等のような成形品のサイズが大きく、かつ、成形品の肉厚が薄い場合には、成形樹脂から発生するガスが成形樹脂内に残留したり、金型内の空気が成形樹脂とシートとの間に介在しやすくなり、成形樹脂に対するシートの密着性が低下するという問題が生じることがある。そのような場合、成形樹脂に接するシート面に、ガス透過性を有する層を設けることにより、問題を解決することができる。そのようなガス透過性を有する層としては、スパンデックス、アクリル繊維、ポリエチレン系繊維、ポリアミド系繊維等で構成された織布または不織布を挙げることができる。また、織布や不織布の代わりに、発泡層からなるものを用いてもよい。発泡層の形成方法としては、公知の発泡剤を含む樹脂溶液を塗布した後に加熱等により発泡させて連続空孔を形成させる方法等が挙げられる。

【0044】次に、上記の光硬化性シート、光硬化性加飾シートおよび光硬化性インサート成形用シートを用いたインサート成形品の製造方法の一例について説明する。本発明においては、上記光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートを、光硬化性樹脂組成物側が金型の内壁面に向かい合うように挿入配置する工程(1)、金型を閉じて、溶融樹脂を金型内に射出し、樹脂を固化させることにより光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートが表面に配置された樹脂成形品を形成する工程(3)、および光照射することにより成形品表面の光硬化性樹脂組成物を光硬化させる工程(4)を含むイ

ンサート成形品の製造方法、または上記光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートを、光硬化性樹脂組成物側が金型の内壁面に向かい合うように挿入配置する工程(1)、光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートを予備成形してシートを金型形状に追従させる工程(2)、金型を閉じて、溶融樹脂を金型内に射出し、樹脂を固化させることにより光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートが表面に配置された樹脂成形品を形成する工程(3)、および光照射することにより成形品表面の光硬化性樹脂組成物を光硬化させる工程(4)を含む製造方法によって、インサート成形品とすることができる。

【0045】上記の工程(1)～(4)は、必ずしもその順番に行われる必要はないが、それぞれ工程(1)→(3)→(4)の順および工程(1)→(2)→(3)→(4)の順で行われるのが好ましい。まず、光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートにカバーフィルムが設けられている場合は、カバーフィルムをシートより剥離して除去する。なお、カバーフィルムは、金型内にシートを挿入配置する直前に剥離してもよいし、シートを金型内に挿入配置する遙か以前に剥離しておいてもよい。ただし、光照射前の光硬化性樹脂組成物(A)層の防塵や傷つき防止を考慮すると、前者のほうが好ましい。

【0046】光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートを、光硬化性樹脂組成物(A)側が金型の内壁面に向かい合うように(すなわち、光硬化性樹脂組成物(A)層の反対側が成形樹脂と接する状態に)挿入配置する。この際、長尺のシートのまま(ロールから巻き出しながら)必要部分を間欠的に送り込んでもよいし、シートを枚葉化して1枚ずつ送り込んでもよい。特に加飾のための印刷層や蒸着層を有する長尺のシートを使用する場合、位置決め機構を有する送り装置を使用して、加飾のための層と金型との見当が一致するようにするとよい。また、シートを間欠的に送り込む際に、シートの位置をセンサーで検出した後にシートを固定するようにすれば、常に同じ位置でシートを固定することができ、加飾のための層の位置ずれが生じないので便利である。

【0047】次いで、必要に応じて、光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートを予備成形する。例えば、ホットバック等の加熱手段によりシートをその軟化点以上に軟化させ、金型に設けられた吸引孔を通じて真空吸引することにより金型形状にシートを追従させることで予備成形することができる。なお、シートを金型内に挿入配置する前に、シートを予めシートの熱変形温度未満の温度に予熱しておく、シートを金型内に挿入配置後に行う加熱時間を短縮することができ、生産性を向上させることが可能とな

る。また、射出成形用金型とは別の立体加工成形用型を用いて、真空成形法、圧空成形法、熱せられたゴムを押し付ける押圧成形法、プレス成形法等の公知の成形法により、シートを予め所望の形状に予備成形してもよい。もちろん、シートを予備成形せずに、後述する成形樹脂の射出圧により、シートの成形および成形樹脂との一体化を同時に行うことも可能である。この際、シートを予め予備加熱して軟化させておくことも可能である。

【0048】その後、金型を閉じて、キャビティー内に熔融状態の成形樹脂を射出し、樹脂を固化させることにより光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートが表面に配置された樹脂成形体を形成する。本発明で使用する成形樹脂としては、種類は問わず、射出成形可能な全ての樹脂が使用可能である。そのような成形樹脂としては、例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリメチルペンテン系樹脂、エチレン-プロピレン共重合体樹脂、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体樹脂、オレフィン系熱可塑性エラストマー等のオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ABS（アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン系共重合体）系樹脂、AS（アクリロニトリル/スチレン系共重合体）系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂等の汎用の熱可塑性または熱硬化性樹脂を挙げることができる。また、ポリフェニレンオキシド・ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリカーボネート変性ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂等の汎用エンジニアリング樹脂やポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、液晶ポリエステル系樹脂、ポリアリル系耐熱樹脂等のスーパーエンジニアリング樹脂を使用することもできる。さらに、ガラス繊維や無機フィラー（タルク、炭酸カルシウム、シリカ、マイカ等）等の補強材、ゴム成分等の改質剤を添加した複合樹脂や各種変性樹脂を使用することもできる。なお、成形樹脂の成形後の収縮率を前記シートの収縮率に近似させることにより、インサート成形品の反りやシートの剥がれ等の不具合を解消できるので好ましい。

【0049】最後に、金型内よりインサート成形品を取り出した後、光照射することにより成形品表面の光硬化性樹脂組成物を光硬化させる。照射する光としては、電子線、紫外線、γ線を挙げることができる。照射条件は、光硬化性樹脂組成物（A）層の光硬化特性に応じて定められるが、照射量は、通常100～10,000 mJ/cm² 程度である。これによって、光硬化性樹脂組成物が硬化して硬質の被膜が表面に形成されたインサート成形品を得ることができる。

【0050】インサート成形品に接着した光硬化性シ-

ト、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートのうち、不要な部分は必要に応じて適宜トリミングして除去されてもよい。このトリミングは、シートを金型内に挿入配置した後や、インサート成形品に光照射する前または光照射した後に行うことができる。トリミングの方法としては、レーザー光線等を照射してシートを焼き切る方法、トリミング用の打ち抜き型を作製し、プレス加工によってシートを打ち抜く方法、人手によりシートをちぎるようにして除去する方法等の公知の方法により行うことができる。

【0051】なお、上記では、インサート成形品の製造方法として、射出成形を用いた製造方法について説明したが、射出成形の代わりにブロー成形を用いることも可能である。また、本発明の光硬化性インサート成形用シートにより加飾された成形品が主に屋外で使用されるものである場合には、シートに紫外線吸収剤や光安定剤を加えることもできる。紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、サリチル酸エステル等の有機物、または粒径0.2 μm以下の微粒子状の酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化チタン等の無機物を使用することができる。また、光安定剤としては、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル）セバケート等のヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤、ピペリジン系ラジカル捕捉剤等のラジカル捕捉剤を用いることができる。

【0052】このようにして得られた成形品は、成形と同時に色もしくはデザインが付与され、さらには短時間の光照射によって、耐磨耗性、耐薬品性および耐候性等が向上する。さらに、従来の成形後のスプレー塗装等と比較して、工程の短縮、歩留まりの向上、環境への影響低減を達成することができる。また、本発明の光硬化性シートは、既に射出成形等により成形された物品に直接あるいは接着剤層を介してラミネートして、成形品表面に積層して使用することもできる。

【0053】

【実施例】以下に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。なお、例中、「部」は「質量部」を意味する。

合成例1（成分（a-1）としてのアクリル樹脂Iの合成）

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えた1 Lの4つ口フラスコに、メチルエチルケトン50部を入れ、80℃に昇温した。窒素雰囲気下でメチルメタクリレート67.8部、グリシジルメタクリレート32.2部およびアゾビスイソブチロニトリル0.5部の混合物を3時間かけて滴下した。その後、メチルエチルケトン80部とアゾビスイソブチロニトリル0.2部の混合物を加え、重合させた。4時間後、メチルエチルケトン50部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.5部、トリフェニルホスフィン2.5部およびアクリル酸

16. 3部を加え、空気を吹き込みながら80℃で30時間攪拌した。その後、冷却した後、反応物をフラスコより取り出し、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有するアクリル樹脂Iの溶液を得た。

【0054】アクリル樹脂Iにおける単量体の重合率は99.5%以上であり、ポリマー固形分量は約40質量%、数平均分子量は約6万、ガラス転移温度は約77℃であった。

合成例2 (成分(a-1)としてのアクリル樹脂IIの合成)

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えた1Lの4つ口フラスコに、メチルエチルケトン50部を入れ、80℃に昇温した。窒素雰囲気下でメチルメタクリレート19部、グリシジルメタクリレート81部、アゾビスイソブチロニトリル0.5部およびn-オクチルメルカプタン2部の混合物を3時間かけて滴下した。その後、メチルエチルケトン80部とアゾビスイソブチロニトリル0.2部の混合物を加え、重合させた。4時間後、メチルエチルケトン50部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.5部、トリフェニルホスフィン2.5部およびアクリル酸40.6部を加え、空気を吹き込みながら80℃で30時間攪拌した。その後、冷却した後、反応物をフラスコより取り出し、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有するアクリル樹脂IIの溶液を得た。

【0055】アクリル樹脂IIにおける単量体の重合率は99.5%以上であり、ポリマー固形分量は約45質量%、数平均分子量は約1万5千、ガラス転移温度は約41℃であった。

合成例3 (成分(a-1)としてのアクリル樹脂IIIの合成)

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えた1Lの4つ口フラスコに、メチルエチルケトン50部を入れ、80℃に昇温した。窒素雰囲気下でメチルメタクリレート33.8部、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート66.2部、アゾビスイソブチロニトリル0.5部およびn-オクチルメルカプタン2部の混合物を3時間かけて滴下した。その後、メチルエチルケトン80部とアゾビスイソブチロニトリル0.2部の混合物を加え、重合させた。4時間後、メチルエチルケトン50部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.5部、トリフェニルホスフィン2.5部およびアクリル酸24部を加え、空気を吹き込みながら80℃で30時間攪拌した。その後、冷却した後、反応物をフラスコより取り出し、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有するアクリル樹脂IIIの溶液を得た。

【0056】アクリル樹脂IIIにおける単量体の重合率は99.5%以上であり、ポリマー固形分量は約40

質量%、数平均分子量は約1.5万、ガラス転移温度は約54℃であった。

合成例4 (成分(a-1)としてのアクリル樹脂IVの合成)

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えた1Lの4つ口フラスコに、窒素雰囲気下で、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート100部、メチルエチルケトン60部およびアゾビスイソブチロニトリル0.3部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を75℃に上げ、その温度で2時間重合させた。次いで、アゾビスイソブチロニトリル0.7部を1時間おきに5回に分けて添加した後、フラスコ内温を溶剤の沸点まで上昇させてその温度でさらに2時間重合させた。その後、フラスコ内温度が50℃以下になってから、メチルエチルケトン90部を添加して重合反応物をフラスコより取り出し、アクリル樹脂IVの溶液を得た。

【0057】アクリル樹脂IVにおける単量体の重合率は99.5%以上であり、ポリマー固形分量は約40質量%、数平均分子量は約3万、ガラス転移温度は約73℃であった。

コロイダルシリカの表面処理例 (表面処理コロイダルシリカSの調製)

【0058】

【表1】

表1

表面処理コロイダルシリカ	シリカS
MEK-S ¹⁾ (モル部)	1
KBM503 ¹⁾ (モル部)	0.1
水 (モル部)	0.3

注) 表中のモル部は固形分換算である。

1) KBM503: γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業製)、分子量=248

攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、上記表1に記載の成分を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を75℃に上げ、その温度で2時間反応させ、表面がシラン化合物で処理されたコロイダルシリカSを得た。

【0059】実施例1~3および比較例1、2

合成したアクリル樹脂I~IVおよび表1の化合物を用いて、表2の組成を有する光硬化性樹脂溶液を調製した。なお、比較例1は成分(a-1)以外の架橋性化合物を含む例であり、比較例2はコロイダルシリカ(a-3)を含まない例である。

【0060】

【表2】

表2

	実施例			比較例	
	i	2	3	1	2
アクリル樹脂Ⅰ	100			90	
アクリル樹脂Ⅱ		100			
アクリル樹脂Ⅲ			100		
アクリル樹脂Ⅳ					100
架橋性化合物 ¹⁾				10	
光重合開始剤 i ²⁾	3	3	3	3	
光重合開始剤 ii ³⁾					1
コロイダルシリカS	66	66	66	66	

注) 数値は固形分換算の重量部である。

1) トリメチロールプロパントリアクリレート
 2) 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン
 3) トリフェニルスルホニウム6フッ化アンチモネート
 得られたこれらの組成物溶液をそれぞれプロペラ型ミキサーで攪拌し、基材シートとして架橋ゴム成分を含む、厚さ125 μ mの透明軟質アクリルシート上に塗工幅350mmに塗布し、次いで熱風乾燥機を用いて乾燥させ、厚さ8 μ mの光硬化性樹脂層を形成した。続いて、幅300mmにスリットして20mの長さABS製コアにロール状に巻き取った。なお、透明軟質アクリルシートのみ破断伸度をテンシロンにより測定すると、100℃加熱時の破断伸度は260%であった。

【0061】室温にて約2週間ロール状態で保存した後、巻きだしながら表面の粘着性を評価した。結果を表3に示す。これらの光硬化性インサート成形用シートを、光硬化性樹脂組成物が金型の内壁面に向き合うように金型内に配置し、次いで赤外線ヒーター温度350℃で10秒間シートを予備加熱した後、さらに加熱を行いながら真空吸引することにより金型形状にシートを追従させた。なお、この金型の形状は、切頭角錐形状で、切頭面のサイズは100mm×100mmで、底面のサイズは108mm×117mm、深さは10mmであり、切頭面の端部の曲率半径がそれぞれ3、5、7、10mmであった。その際の金型追従性を目視で評価したところ、各端部とも良好に追従していた。

【0062】次に、成形温度280～300℃、金型温度40～60℃の条件において、ポリカーボネート樹脂を成形樹脂として用いてインサート成形を行い、光硬化性インサート成形用シートが成形品表面に密着したインサート成形品を得た。この際の成形用金型の汚れを目視で評価した。結果を表3に示す。次いで、紫外線照射装

置を用いて、約700mJ/cm²の紫外線を照射して光硬化性樹脂組成物を硬化させ、表面物性を評価した。結果を表3に示す。

【0063】シート物性評価方法

耐酸性：47質量%硫酸水溶液を40℃で3時間スポット試験した後の外観を目視評価した。

○：良好

△：薄く跡有り

×：著しい跡有り

耐温水性：80℃の温水中に24時間浸漬後のシート状態を目視評価した。

【0064】

○：良好

△：薄く白化有り

×：著しい白化有り

透明性：ASTM D1003に準じて、ヘイズメーターを用いて全光線透過率およびヘイズを測定した。

【0065】耐磨耗性：テーバー磨耗試験（片側500g荷重、CS-10F磨耗輪を用い、回転速度60rpm、試験回数500回で試験を実施）後の曇価をヘイズメーターで測定した。そして（試験後の曇価）－（試験前の曇価）で表される数値を耐磨耗性（%）として示した。

【0066】耐候性：サンシャインウエザーメーター（スガ試験機製）を用い、乾燥48分、雨12分のサイクルで1500時間曝露試験したときの外観を目視評価した。

○：良好

×：白化またはクラック有り

【0067】

【表3】

表3

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
未硬化シート					
粘着性 ¹⁾	○	○	○	×	○
金型汚れ ²⁾	○	○	○	×	○
インサート成形品					
耐酸性	○	○	○	成形不可 (金型貼り 付き)	○
耐温水性	○	○	○		△
全光線透過率(%)	90	91	90		90
ヘイズ(%)	0.8	0.7	0.8		0.8
耐磨耗性(%) ³⁾	8	6	8		30
耐候性	○	○	○		×

1) ○: 粘着性無し、△: 粘着性有り、×: 粘着性大、巻きだし不可

2) ○: 汚れ無し、△: 若干汚れ有り、×: 汚れ大

3) 本発明の光硬化性樹脂層を有していない軟質アクリルフィルムのみをインサート成形した成形品の耐磨耗性は50%であった。

【0068】実施例1～3で調製した組成物溶液をそれぞれプロペラ型ミキサーで攪拌し、基材シートとして架橋ゴム成分を含む、厚さ200 μ mの透明軟質アクリルシート上に塗工幅350mmに塗布し、次いで熱風乾燥機を用いて乾燥させ、厚さ20 μ mの光硬化性樹脂層を形成した。続いて、幅300mmにスリットして20mの長さにABS製コアにロール状に巻き取った。なお、透明軟質アクリルシートのみ破断伸度をテンシロンにより測定すると、100℃加熱時の破断伸度は400%であった。

【0069】次いで、黒、茶、黄の各色の顔料からなるインキを用い、透明軟質アクリルシート面に絵柄をグラビア印刷法によって印刷した後、光硬化性インサート成形用シートを得た。このシートは粘着性がないので、印刷適性は良好であった。シートの厚みは223 μ mであった。これらの光硬化性インサート成形用シートを、光硬化性樹脂組成物が金型の内壁面に向き合うように金型内に配置し、次いで赤外線ヒーター温度300℃で15秒間シートを予備加熱した後、さらに加熱を行いながら真空吸引することにより金型形状にシートを追従させた。

【0070】次に、成形温度220～250℃、金型温度40～60℃の条件において、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体樹脂を成形樹脂として用いてインサート成形を行い、光硬化性インサート成形用シートが成形品表面に密着したインサート成形品を得た。次いで、紫外線照射装置を用いて、約700mJ/cm²の紫外線を照射して光硬化性樹脂組成物を硬化させ、表面硬度が高く、光沢に優れ、印刷絵柄を有して意匠性に優れる成形品を得た。

【0071】表3に示すとおり、比較例においては、シート表面に粘着性があり、ロール状態での保存安定性の

不良、印刷適性の不良を引き起こす。一方、実施例においては、何れのフィルムも粘着性が無く、保存安定性、印刷適性が良好であり、インサート成形性に優れており、また硬化後の物性、特に耐磨耗性が良好である。

実施例4

実施例1で調製した組成物溶液をプロペラ型ミキサーで攪拌し、基材シートとして架橋ゴム成分を含む、厚さ200 μ mの透明軟質アクリルシート上に塗工幅350mmに塗布し、次いで熱風乾燥機を用いて乾燥させ、厚さ20 μ mの光硬化性樹脂層を形成した。続いて、幅300mmにスリットして20mの長さにABS製コアにロール状に巻き取った。なお、透明軟質アクリルシートのみ破断伸度をテンシロンにより測定すると、100℃加熱時の破断伸度は400%であった。

【0072】次いで、黒、茶、黄の各色の顔料からなるインキを用い、透明軟質アクリルシート面に絵柄をグラビア印刷法によって印刷した。このシートは粘着性がないので、印刷適性は良好であった。さらに、塩素化ポリプロピレン樹脂(塩素化度15%)からなる接着層を、印刷面にグラビア印刷法によって形成させた後、光硬化性インサート成形用シートを得た。シートの厚みは255 μ mであった。

【0073】この光硬化性インサート成形用シートを、光硬化性樹脂組成物が金型の内壁面に向き合うように金型内に配置し、次いで赤外線ヒーター温度300℃で15秒間シートを予備加熱した後、さらに加熱を行いながら真空吸引することにより金型形状にシートを追従させた。次に、成形温度200～240℃、金型温度30～60℃の条件において、ポリプロピレン系樹脂(タルクを20重量%含有し、エチレン-プロピレン系ゴムを10重量%含有する)を成形樹脂として用いてインサート成形を行い、光硬化性インサート成形用シートが成形品表面に密着したインサート成形品を得た。

【0074】次いで、紫外線照射装置を用いて、約700mJ/cm²の紫外線を照射して光硬化性樹脂組成物を硬化させ、表面硬度や耐磨耗性が高く、光沢に優れ、印刷絵柄を有して意匠性に優れる成形品を得た。

【0075】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明により、色もしくはデザインの印刷が可能な非粘着性の光硬化性の印刷シートが容易に得られ、それを用いて射出成形時に同時成形することにより、樹脂成形品の上に、色もしくはデザイン等の意匠をもち、良好な外観、耐磨耗性、耐候性および耐薬品性を有する表面が形成でき、インストールメントパネル、コンソールボックス、メーターカバー、ドアロックベゼル、ステアリングホイール、パワーウィンドウスイッチベース、センタークラスター、ダッシュボード等の自動車内装材用途、ウェザーストリップ、バンパー、バンパーガード、サイドマッドガード、ボディパネル、スポイラー、フロントグリル、ストラットマウント、ホイールキャップ、センターピラー、ドアミラー、センターオーナメント、サイドモール、ドアモール、ウインドモール等、窓、ヘッドランプカバー、テールランプカバー、風防部品等の自動車外装材用途、AV機器や家電製品のフロントパネル、ボタン、エンブ

レム、表面化粧材等の用途、携帯電話等のハウジング、表示窓、ボタン等の用途、さらには家具用外装材用途、壁面、天井、床等の建築用内装材用途、サイディング等の外壁、塀、屋根、門扉、破風板等の建築用外装材用途、窓枠、扉、手摺、敷居、鴨居等の建具類の表面化粧材用途、各種ディスプレイ、レンズ、ミラー、ゴーグル、窓ガラス等の光学部材用途、あるいは電車、航空機、船舶等の自動車以外の各種乗物の内外装材用途、瓶、化粧品容器、小物入れ等の各種包装容器および材料、景品や小物等の雑貨等のその他各種用途等に好適に使用することができる。また、透明樹脂の上においてはその透明性を活かしたまま良好な耐磨耗性、耐候性および耐薬品性を有する表面が形成でき、自動車や鉄道車両、飛行機等の窓やヘッドランプカバー、風防部品等に好適に使用することができる。また、成形品の表面を塗装する場合に比べて工程数を省略することができて生産性もよく、環境に対する影響も少ない。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 08 K 3/00		C 08 K 3/00	
C 08 L 33/00		C 08 L 33/00	
// B 29 K 33:00		B 29 K 33:00	
B 29 L 9:00		B 29 L 9:00	
(72)発明者 末村 賢二		F ターム(参考) 4F100 AA01B AA20B AK25B AL05B	
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内		AR00D ARO0E AT00A BA02	
(72)発明者 渡辺 博之		BA04 BA05 BA07 BA10A	
富山県富山市海岸通3番地 三菱レイヨン株式会社富山事業所内		BA10B BA10C BA10D BA10E	
		CA30B DE01B EH66D HB00	
		HB31C JB01 JB14B JK09	
		JL11E	
		4F206 AA21 AD05 AD09 AD20 AD32	
		AF16 AG03 JA07 JB12 JB19	
		JW34	
		4J002 BF001 BG011 BG071 BG131	
		CD191 CK021 DE096 DE126	
		DE136 DE146 DJ016 FD016	
		4J011 PA07 PA13 PB06 PB22 PC02	
		QB02 QB03 QB14 QB19 QB23	
		QB24 SA04 SA06 SA14 SA61	
		SA84 UA01 WA07	
		4J027 AA01 AA02 AB10 AE07 AG27	
		AG33 CA11 CA18 CA20 CA36	
		CB10 CC05 CD01	